



TITLE:

液體中の氣體の溶解（其の一）

AUTHOR(S):

Markham, A. E.; Kobe, K. A.; 水渡, 英二 [譯]; 戸川, 治之 [譯]

CITATION:

Markham, A. E. ...[et al]. 液體中の氣體の溶解（其の一）. 物理化學の進歩 1943, 17(1): 12-20

ISSUE DATE:

1943-01-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46340>

RIGHT:

液體中の氣體の溶解* (其の一)

A. E. Markham 及 K. A. Kobe

水渡英二・戸川治之 譯**

I 序 論

I 方法及装置

A. 物理的方法

1. 溶媒よりの氣體の除去
2. 飽和法
3. 抽出法
4. 其他の種々な方法

B. 化學的方法

II 溶解度關係

A. 溶解度を表す方法

1. Bunsen 吸収係数, α
2. Ostwald の溶解係数, L
3. Henry 律恒数
4. 溶解式の相互轉換

B. 壓力による溶解度の變化

C. 温度による溶解度の變化

D. 濃度による溶解度の變化

E. 一般的關係

1. イオンの加成性
2. 溶質の特種効果
3. 表面張力の影響
4. 粘度の影響
5. 同族化合物
6. 液體の壓縮率の影響
7. Raoult 律よりの關係
8. 液體の内壓の影響
9. 其他

IV 溶解データ

I 序 論

液體中に於ける氣體溶解なるものは、早くより化學者により研究された物理的性質の一であつて、1803年には Henry、1855年には Berthelot、Bunsen、Carius、Rascoe、1889年には Winkler の如き著名な研究家の名が文献に見えてゐる。一體液體中の氣體溶解は氣體の研究、稀には液體や溶液等の研究に此等の特種なデータを望む研究者に依つて追求されたものであつて、此の現象そのものゝ研究或は液體中の氣體の一般的特質の研究に興味を有してゐた人は極めて少い。

氣體溶解と液體或は溶液の性質とを相互に關係づけようとする研究もなされたが、此等は全く實驗的で、研究者個人の僅かなデータに基いたものである。

本論文は液體中の氣體溶解に關する今迄の勞作を概観し、種々の重要な因子を論ずるをその目的とする。高壓に於ける溶解は特種な装置と、技術とを必要とするが故に取扱はぬこととし、各種の實驗方法の特長やその限界は論ずることとする。氣體溶解と他の變數との關係を示す式は取纏めて系統的に書換へてある。液體中の氣體溶解に關する既存のデータは、實驗温度及壓力範圍、その正確度を相關的に知り得るやう表示してある。データを照合することは不可能であつたが、使用方法に基く實驗結果の正確度、データの完全さ、結果相互の論理的な一致等は指示してある。

* Chem. Rev., 28, 519—533 (1941).

** 編輯委員。

II 方法及装置

氣體溶解の測定には幾多の方法や装置が用ひられて居る。此等は截然と化學的か物理的かの孰れかに区分し得る。化學的方法是氣體の化學的特質に據るものであつて、これは限定された幾つかの氣體にのみ適用し得る。物理的方法是斯くの如き特質に依存するものではない。夫故更に一般的である。然し適當な化學的方法を利用し得るならば、この方法による方がより正確であり且又容易である。

A. 物理的方法

物理的方法是極めて多様である。その大部分は飽和法 (saturation method) であつて、最初氣體の含まれてゐない溶媒を飽和させるに必要な氣體の量を測定するものである。他の方法は抽出法で飽和された溶液より抽出し得る氣體の量を測定するものである。

1. 溶媒よりの氣體の除去

飽和法に於ては、液には最初氣體が含まれてゐてはならない。抽出法では、氣體は全部抽出さるべきである。従つて、孰れの方法に於ても完全に液体より氣體を除去することが必要である。これは容易なることではない。前者に於ては氣體の減損は許容され、溶媒のそれも普通には認められ、而も得られた溶媒は大氣中の氣體のみを含有するが故に、問題は後者程困難ではない。微量の大氣中の氣體の存在は恐らく他の氣體の溶解に對して影響することは殆んど無いと考へられる。Buchanan (36) は煮沸による二酸化炭素の水及鹽類水溶液中よりの抽出の定量的研究を行つた。彼はその氣體の飽和溶液を蒸溜し、水酸化バリウムに依り二酸化炭素に對する蒸溜液の割合を検した。溶媒が蒸溜水なる場合、蒸溜液の最初の 1/8 に氣體の殆んど凡てを含有し、次の 1/8 は微量を、その残りは何等含有してゐないことを見出した。溶液に硫酸鹽が含まれてゐる時には、二酸化炭素の全部を取除くために殆んど乾燥し切る迄煮沸することが必要であつた。若し硫酸鹽が鹽化バリウムの附加により除去されるならば、その溶液は蒸溜水の如く容易にその氣體を排出した。Leduc (176) は長時間蒸溜水を煮沸した後でさへ、凍結に際して氣泡の排出するを認めた。且つ真空中にて凍結をかなり繰返しても、完全にその水より氣體は除去し得なかつた。Metschl (207) は數氣壓で飽和状態となつた溶液を一氣壓にて振盪して出てくる氣體を測定した。溶媒として水及有機液体を、氣體として水素、酸素、窒素及び二酸化炭素を使用した。最後のものを除いて此等は總べて、文獻にある溶解曲線に示された量だけ容易に放出され、従つて明に平衡に達した。しかし二酸化炭素の場合、氣體は測定前になくなつたか、振盪により平衡に達しなかつたかの孰れかであるといふ結果になつた。Porter (246) は水より氣體を除去することの困難なるを述べてゐるが、此れは明らかに主として溶解曲線 (Sillitto (286) 参照) の誤解によるものであつた。Seyler (281) は酸素を含有してゐる水の溫度を上昇させて、酸素のなくなるか否かを檢し、溶液が振盪されない場合には平衡溫度より更に 5~6 度高くする必要があるが、振盪すれば平衡に達することを知つた。

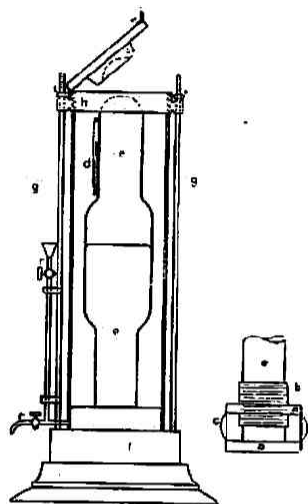
溶解測定に使用する氣體の混入せざる液を作製する普通の方法は、煮沸後真空中にて冷却する方法である。Bunsen (37, 38, 39, 40) がこの法を用ひ、他の多くの研究者も彼に倣つた。Hibben (120) は真空昇華を適用した。

Paunov (234) は超音波により吸收された氣體量の約 50% 減ずることを見出した。

2. 飽 和 法

最も普通に適用される原理は、気体の混入されて居らない溶媒と接觸する前と、平衡に達して後とに気体の體積變化を測定することである。この目的に添ふ装置は多種多様である、1803年に Henry (118) は此の法を用ひたが、不純な氣體を使用したことと、試料を限定したこととの爲に、必然的にその結果は不正確であつた。Bunsen (37, 38, 39, 40) は同じ原理を用ひて装置を考案した。第一圖がそれである。

目盛のある吸収管 (c) の底部は鐵製の小帶 (b) が取り付けてあり、小さな鐵臺 (a) にネジにて挿入する。この爲め管の開いて居る先端は鐵臺の底面に取りつけてあるゴム板に充分締めつけられる。斯くて管は完全に密閉される。臺の兩側に二本の鋼鐵の發條 (e) がとりつけてあつて装置の木製の基底 (f) の二條の眞直な溝に嵌まるやうになつて居る。其故吸収管を左右に廻す事によりその口を容易に開閉し得る譯である。水を入れた外被套 (g) は螺旋 (h) によつて完全に取り付けてある。(i) 管は水銀を注入する爲のもので、吸収管中の壓力は外被套中の水銀面を調節することによつて任意のものとなし得る。水の溫度は寒暖計 (d) により讀まれる。外被套の上部には螺番のついた蓋が取り付けである。ゴム栓 (s) は必要な振盪の場合にも、吸収中に管を正常な位置に保たしめるものである。



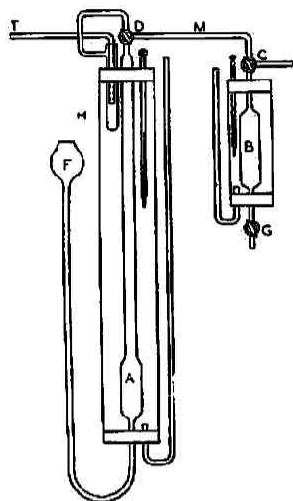
第一圖 Bunsen 氣體溶解度測定装置

實驗は次の如くにして行はれる。氣體は先づ吸収管内の水銀上に集め、その量、溫度及壓力を測定する。空氣の混入されてゐない適量の水を管の中に水銀の下より注入して後、管をゴム板に固く締めつけて封する。而る後底に水銀を入れた外被套の中に置く。内部と外部との壓力を管を僅かに廻すことにより等しくなし、再び締めつけて激しく振盪する。此の管の開閉と攪拌とを幾回となく繰返し行ひ、これ以上量の變化が認められなくなると、残留氣體の測定を行ふのである。

Bunsen は水素、酸素、空氣、メタン、二酸化炭素、エチレン、エタン等普通一般の氣體の水に對する溶解度の測定に此の方法を適用して成功を収めた。Carius (44) はこの装置を同じ氣體のアルコールに對する溶解に用ひ、Schickendantz (267) はエタンの水に對する溶解に、Than (306) はプロピレンの水に對する溶解に夫々用ひた。Kanikoff 及 Luginin (149) は Bunsen と同様な装置を數氣壓の壓に於ける二酸化炭素・水系に適用した。Maclaurin (192) はシアン化カリウム溶液に對する酸素の溶解測定のため、Bunsen 法を改良し溶液の水銀との接觸を避けた。Ramsay 及其の共同研究者 (250, 251) はアルゴン及ヘリウムの水に對する溶解に Bunsen 法を用ひた。Tower (314) は硫酸に對する酸化窒素に用ひ、Sander は 140 氣壓迄の高壓に於ける二酸化炭素の水及有機溶媒に對する溶解に Bunsen 法を修正して使用した。多種の氣體のシクロヘキサノールに對する溶解に Bunsen 法と同様と思はれる方法を Cauquil (46) が用ひてゐる。

Ostwald (231a) は Bunsen 法に優る方法を紹介し、二三年にして殆んど Bunsen 法と代らしめた。その根本的差異は氣體が吸収管夫自體の中でなく、寧ろ吸収管に接続されたビュレ

ツト中にて測定されるといふことである。ビュレットとその附屬管とは Hempel 氣體分析裝置に用ひられるものと同様である。先端に三又活栓をもつ氣體導入管と同様に、三又活栓の



第二圖 Ostwald 型氣體溶解度測定裝置

一方から 吸收管に可撓性の毛細管が接続してある。この毛細管に銀や白金も用ひられるが、Ostwald は常に鉛を使用してゐる。この裝置は種々に變更し改良せられてゐる。McDaniel (204) は實質的にはその原型と同じであるが、第二圖に示すが如き裝置を用ひた。

主要部は毛細管 M によつて 吸收ビベット B に連結された氣體ビュレット A であつて、全部硝子製である。ビュレットもビベットも共に水の入つた外被套中にをさめられてをり、その温度は水中の電熱コイルによつて調節される。全裝置は氣體を液と接觸させる爲に、手にて振盪し得る、よう枠に固く取り付けてある。

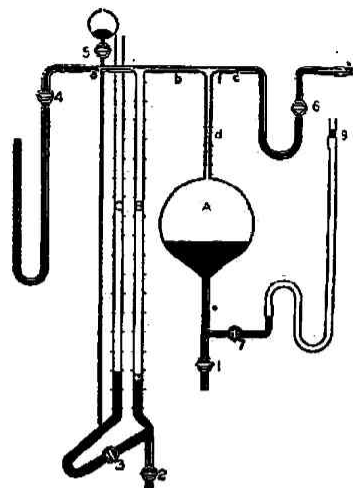
操作に當つてはビベット B に氣體を含有してゐない溶媒を満し、氣體源を T に於て裝置と接続し、氣體は溶媒の充滿した飽和器 H を通じて注入される。先づ活栓 C と D とを廻して毛細管に氣體を満して後 C を閉ぢ、D をビュレット A に開いて氣體を入れる。測定は水銀面調節管 F を調節して行ふ。かくて氣體源を斷つて D 及 C を調節してビベット B に氣體を通じ、活栓 G を開き適量の溶媒を取出してビベット B に氣體を入れるやうにする。ビュレット中の水銀の水準を調節し、活栓 C 及 D を閉ぢ、全裝置を振盪し溶媒中に氣體を溶解させる。時折、ビュレットよりビベットへ氣體を補給し、氣體の溶解に於ける壓力を維持せしめる。ビベット中の液の原量から取出した分量を差引いたものが氣體を吸収した溶媒の量となる。又、平衡時に於けるビュレット中に残留してゐる氣體容量へ溶液上の新しい蒸氣空間を示す取出した液の量を加へたものが吸収された氣體の量である。この兩者の量よりして氣體の溶解度が計算される。

Bunsen 法の裝置がその原型の儘にて普通使用されたのに對し、Ostwald 法のは稀にしか用ひられなかつたやうである。主なる改良は液の攪拌と氣液の界面とに對する裝置にあつた。普通氣體ビュレットは固定し、吸收フラスコを振盪する。此の操作は兩者の間に可撓性の接合部を必要とする。McDaniel は全裝置を振盪した(第二圖参照)。Stern (296) は可撓性接ぎ目として硝子製螺旋毛細管を使用した、Maxted 及 Moon (202) は Just (147) の裝置から考案して硝子螺旋管を用ひた。接ぎ目を更に自由なものとするために、Steiner (295) は Timofeev (312) と同様、白金毛細管を使用し、Secenov (279) 及 Estreicher (77) も同様に金屬螺旋管を、Curry 及 Hazleton (61) は銅製の毛細管を使用した。

硝子に封入された鐵錘を吸收管に入れて磁石によつて動かすならば、吸收管とビュレットとの接合は堅くてよい。Åkerlöf (3), Antipoff (5), Cady, Elsey 及 Berger (41), Cassuto (45), Wright 及 Maass (344) はこの考へを應用した。Showalter 及 Ferguson (284) は活栓の磨硝子接合を用ひた。

Lunge (186) はビュレットと吸收管とを短いゴム管で接合した。Lannung (172) は兩部分

を一つの堅いものに取りつけて全部を振盪した。第三圖がそれである。吸収管 A は装置の種々の部分に種々なる量を容れるやうにしてある。瓦斯ビュレットと壓力計とが BC にて結合され、その背後に望遠鏡で讀む目盛板がついてゐる。ビュレットは a 印から b 印まで補正され、全装置は振盪出来るようアルミニウム枠に取り付けてある。装置は s に於て眞空にされ、水銀は l から導入し、装置の s, 壓力計 C, 及び移動性貯藏槽 g の所まで満す。摺合接目 s に L' 管が取附けられ、他の一方の端は純溶媒中に入れて置く。A が約半分になる迄水銀を取出して溶媒を入れる。L' 管を取除き、s より吸引して溶媒が活栓に接觸しないやうに封する。全装置を空氣恒溫槽の中に入れ平衡に達せしめる。ビュレット B に活栓 4 を通して氣體を満し、其容量を溶媒が蒸氣で飽和された時に測定する。l より水銀を取出して、溶媒の表面を l より低くする。全装置を平衡に達するまで動搖させ、B 中の量を測定し、量の減少より溶解度を計算する。



第三圖 Lannung の使用した
Ostwald 型装置

McDaniel の装置に於ては最初吸収管に液を満し、適當なる氣體—液界面を作るためにそれを底部から排出した。かく排出された量を秤量し、それによつてそれと置換へられた氣體の量を知つた。Steiner (295), Timofeev (312) 及び Secenov (279) は同様の方法で氣體—液界面を得た。これにかはるものとして水銀を管の底部に置くことも出来る。この考へを用ひたのは Cady, Elsey 及 Berger (41) と Sannung (172) である。Lunge (186) は管の底部を管から水銀を取出し得るよう水銀面の調節管に連結した。平衡に達した後管を引上げて再び管に満す。かくて排除された液に代つた氣體に對する補正は不必要であつた。Christoff (49) は氣體の量を測定する前に液と氣體とを接觸させ、測定中に溶解する氣體の量は測定出来ない程の溶解速度である事を見出した。Estreicher (77) と Drucker 及 Moles (71) は管が満された時、液上を眞空となし、氣體測定後ビュレットから充填した。Mauchot (197) は仕切のある吸収管を用ひ、仕切の一つに最初氣體を充し、その上の小なる方に液を充す。氣體容量の測定後液を下の仕切の方に滴下しその一部を填し可なりの量の氣體を残して置く。かくて滴下中に下部の氣體で上部を充した。Markham 及 Kobe (201) は同様な装置を用ひ、液—氣體界面を溶媒の量に一層關係せるものとなす事が出来た。Usher (320) は測定前吸収管に氣體を充し、後に既知量の液を導入した。彼の溶液測定に於ては、吸収管に氣體を充す前に固態溶質を入れ次いで氣體を入れてビュレットを讀み、その後既知量の溶媒を入れ、吸収管中に於て固態溶質の溶解を生ぜしめた。かかる操作には固體が氣體を吸収しないといふ假定が含まれて居る。Homfray (128) は p-アゾキシフェネトールの實驗に於て固體結晶を氣體と接觸させ、結晶が溶解されて後有方性狀態まで熱せられた場合の氣體の變化量を測定した。

瓦斯をビュレットに充す前に液態蒸氣によつて飽和させた研究者もあり、ビュレット中の氣體を乾燥させた研究者もある。Horiuchi (133) は兩者の相對的價値を論じてゐる。ビュレット中の氣體が飽和されてゐる場合、溶媒の蒸氣壓は大して問題とはならない。所が氣體が

乾燥してゐる場合には蒸気壓を正確に知る必要がある。何故ならば總ての氣體は吸収管中の液体上部の空間に來ると蒸氣を捉へて蒸気壓にて定量される程度に迄容量が増加するからである。他方ビュレット中の氣體が飽和されてある場合、若し恒温槽が室温以上であるならば、装置の内で恒温槽の中になく部分に凝縮された溶媒が集るであらう。ビュレットと吸収管との間の毛細管は普通恒温槽外にあるこの毛細管中に数滴の液体があれば、ビュレットの温度調整が不確實のものとなる。ビュレット中のガスが乾燥してゐるならば、全装置の温度を變へる事が出来、一回の充填により或る温度範圍に互る事が可能となる。

普通使用されて居る如くに、Oswald 式装置に於ては少くとも一つの水銀表面が氣體と、時としては溶媒と接觸される。これは水銀と反應する系を取扱ふ場合大なる障礙となる。此の障礙を避ける爲に、Wright 及 Mass (344) は硫化水素の實驗に於て、氣體容量を一定に保ち壓力を變化し、ガラス隔壁を有する壓力計によつて測定する方法を使用した。Bancroft 及 Belden (10) は同様な装置を使用した。

Carly, Elsey, 及 Berger (41) は平衡を齎らす爲に再三激しく振盪する事は吸収管の表面に於ける壓力を壓力計に指示された壓力以上になすものであると述べてゐる。かくて溶媒は壓力計に示された壓力に關しては過飽和されて、その結果溶解度の値は高過ぎる様になる。此の點を試験するために Morgan 及 Pyne (216) は氣體を液体中に反覆泡立たせる装置を用ひた。彼等によれば Carly, Elsey, 及 Berger の述べてゐるが如き過飽和は生ぜず、振盪法による溶解度を比べる事が出来るならば、この過飽和の問題も解き得るであらうと述べた。二酸化炭素—水系に對する Morgan 及 Pyne の得た値は振盪法による値と符合した、かくして少くとも多數の例によりこの方法にては認め得る程の誤差は生じない。Hainsworth 及 Titus (107) も亦氣體が液体中に反覆して泡立つ方法を用ひた。彼等は兩方より平衡に近づき各々の場合に於て同値を得て、平衡に達した事を確認した。Bancroft 及 Belden (10) は硫化水素—アエリン系に於て 30 秒間の振盪により平衡に達し、平衡に兩方より近づいた場合同様な値を得ることを見出した。Rakestraw 及 Emmel (249) は海水を空氣と共に振盪し、氣泡がもはや見えなくなるまで放置しておく、窒素量は平衡値より 2% 高い事を見出した。

氣體溶解度を決定する多くの方法に於ては液体のすべての部分を通じて平均溶解度が決定される。溶解度は水壓の結果として、深度と共に變化するかもしれない。この點を考慮した實驗者は殆んどない。Mogar 及 Richardson (218) は水壓の水中に於ける酸素溶解度に對する影響を測定し、それが他の壓力と同様な影響を有する事を見出した。

氣體溶解に伴ふ溶液の量の變化は必然的に誤差を伴ふ。かかる誤差は溶解度小なる氣體の場合に於ては他の實驗誤差より小である。Markham 及 Kobe (201) に依れば、二酸化炭素の水溶液中の溶解度はこの理由により、その誤差 0.1% である。

氣體の容量測定に代りに重量測定が行はれる。氣體の混入せざる溶液を秤量し、氣體を飽和させ後再び秤量して溶解度を知る。氣體の爲に運び去られる溶媒を捉へて秤量し、補正をする。此の方法は相當溶解する氣體にのみ限定される。Raoult (254) は鹽類水溶液を含むアムモニア—水系に使用し、Prytz (247) は硫化水素及び二酸化炭素の水に對する實驗に、Nau-mann (223) はシアノーゲンの水に對する實驗に、Baskerville 及 Cohen (11) は有機溶媒に對するホスゲンの實驗に夫々使用した。

3. 抽出 法

此處に取扱ふ方法は何等かの手段により飽和溶液のある一定量中に含まれた気体を抽出し、その抽出した気体の量を測定するものであつて、此の點飽和法と逆の過程をとるものである。前述せる如く、完全な抽出の困難なことが特に興味ある事と考へられる。概して此の方法は自然に起るところの、例へば海水の如き天然の溶液の分析に有用なるものである。最初は斯うした場合に用ひられたものであるが、漸次人工的に飽和した溶液に對しても、多く適用されるに至つたのである。

Reichardt (255) は氣體を水から煮沸により放出してそれを集めて測定する装置を述べてゐる。Törnøe (313) も亦同様な装置を述べ、他の多くの研究者—Dittmar (65), Hamberg (111), Petterson 及 Sondon (242), Clowes (53), Winkler (341), Weigert (331), James (142) 或は Ruppini (264) も同様な目的の爲に装置を工夫してゐる。Buchanan (36) は二酸化炭素水溶液を煮沸して溜出物を水酸化バリウム中に捉へて分析した。同様な趣向は他の系にも適用されてゐる。(Calingaert 及 Huggins (42) のアムモニア及水の實驗を見よ。)

排氣による氣體の抽出も行はれた。例へば Bohr (25) は二酸化炭素をその水溶液からポンプにて吸出した。Van Slyke (324, 241a) の装置は此の種の測定型式のものとして最も有名である(第四圖)。主として血液及流動血液中に溶解された氣體を定量するに用ひらる。50 cc. の小ビベット A に數個の目盛があり a は 2 cc. に相當する。ビベットは壓力計及水銀面調節管に連結してある。氣體溶液の試料は溶液が空氣と接觸しない様な風に特別なビベットによつて活栓 b を廻して導入される。水銀面調節管を下げるによつて、氣體溶液を排氣し、ビベットを二三分間振盪し氣體の遊離を容易ならしめる。遊離された氣體を a に壓搾し、壓力を壓力計にて讀む、壓搾中再溶解した氣體に對する實驗補正をなす。集められた氣體は活栓 b を通して適當な吸収液に導入することより特別な成分を去除した後壓力を測定することによつて、二酸化炭素或は酸素に對し分析することが出来る。溶解氣體の抽出及結果に適用される補正に對する疑問の爲、この法には反對もあるが、研究者によつて得られた結果は満足すべきものである。血液を飽和させる方法は Austin, Cullen 及 Hastings (8) から採用された。Conant 及 Scott (55), Kubie (170), Hawkins 及 Shilling (114, 115) 等は Van Slyke 法を用ひた。Orcutt 及共同研究者 (230) は其法を使用するに當つて抽出されない氣體に對する補正をなした。この方法によつて得られた結果は飽和法によるものと非常によく符合する。Scotti-Foglieni (277) は後で分析を必要とする氣體による液体飽和の装置を述べてゐる。

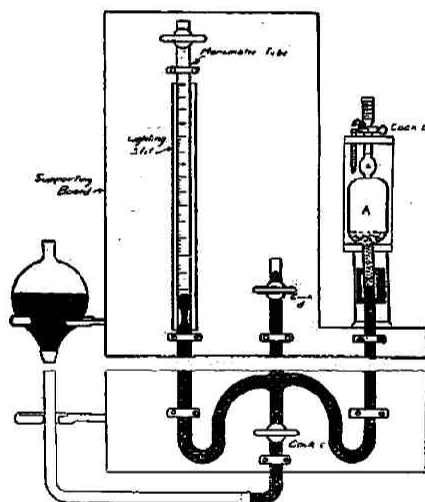


FIG. 4. Apparatus of Van Slyke

第四圖 Van Slyke の装置

ことによつて、二酸化炭素或は酸素に對し分析することが出来る。溶解氣體の抽出及結果に適用される補正に對する疑問の爲、この法には反對もあるが、研究者によつて得られた結果は満足すべきものである。血液を飽和させる方法は Austin, Cullen 及 Hastings (8) から採用された。Conant 及 Scott (55), Kubie (170), Hawkins 及 Shilling (114, 115) 等は Van Slyke 法を用ひた。Orcutt 及共同研究者 (230) は其法を使用するに當つて抽出されない氣體に對する補正をなした。この方法によつて得られた結果は飽和法によるものと非常によく符合する。Scotti-Foglieni (277) は後で分析を必要とする氣體による液体飽和の装置を述べてゐる。

4. 其他の種々な方法

上述の方法は普通に用ひられてゐるものであるが、稀には次の如き物理的方法も用ひられ

てゐる。

放射性氣體の溶解度は電氣的方法によつて測定されるので、液相及不活性氣相—普通には空氣—中の濃度を定量するものである。氣體の濃度は必然的に極めて小である。Trautenberg (315), Hofmann (127), Kofler (160, 161) の如きはこの方法をラヂウムエマナチオンに適用してゐる。Klaus (155) 及 Boyle (28) はトリウム・エマナチオンに、Hevesy (119) はアクチニウム・エマナチオンに尖々適用した。

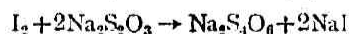
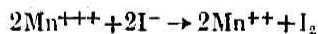
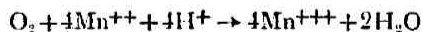
氣體の溶解度は時として氣體の飽和による氷點降下によつて測定される。この方法は必ず各溶媒に對して一つの溫度に限定され、液相に於ける氣體の會合或は解離の可能性の爲不確實である。更に充分な大きさの氷點降下をなす所の系に限られる。Prytz (247) はこの方法を水に於ける硫化水素及び二酸化炭素に用ひた。Garelli 及 Falciola (97) は水及び幾多の有機性液体に於ける二酸化炭素、酸化炭素、亞硝酸、アセチレン及び硫化水素にこの方法を用ひ、其結果は他の法による値と合致してゐる。Garelli (96), Garelli 及 Monath (98) も同様この方法を用ひた。Falciola (79) は若し酸素、メタン或は他の數種の氣體が存在するならば、氷點は上記瓦斯の附加によつて高められると報告してゐる。

Schwab 及 Bemiger (275) は液体柱を上昇する氣泡内の壓力變化を基本とする特別な方法を溶解度測定に應用した。

B. 化學的方法

溶解し難い氣體の場合に於ては、溶液を常壓のもとに氣體を泡立たすことにより飽和せしめ、しかる後氣體の含有量を適當な方法により測定する。全壓は一氣壓であり、溶媒は純粹な状態に於けると同様な蒸氣壓を有するものと假定された。アムモニア及びハロゲン化水素の如き容易に溶解し得る氣體は溶媒の蒸氣壓に影響するから別な方法を取らねばならぬ。普通夫等の蒸氣壓は溶液中に不活性氣體を泡出し、その氣體をその量の定量し得る何等かの物質中に流し吸収せしめることによつて測定される。かくて極めて低い蒸氣壓をも見出し得る。不活性氣體の導入は極めて溶け易い氣體の溶解度に影響することは恐らくないであらう。

Schutzenberger (274), Mohr (213), Winkler (336), Levy 及 Marboutin (178) は溶液中の酸素の定量に化學的方法を發展させた人達である。Winkler 法は水酸化第一マンガンに酸素による酸化、かくして生成された水酸化第二マンガンに沃化物による還元、更に遊離沃素の滴定を行つた。



で示され、自然水の分析及び溶解度の測定の際れにも價值あるものである。Konig 及 Mutscher (164), Tiemann 及 Preusse (311), Roscoe 及 Lunt (261), Clowes 及 Biggs (54) 及 Naylor (224) は此等の方法の使用を述べてゐる。Coste 及 Andrews (59) はアムモニウム鹽の存在せる場合 Winkler 法の不備なることを指摘してゐる。

溶解の容易なる氣體は一般に酸性又はアルカリ性であつて、屢々酸化性、還元性を有してゐる。従つて數種の分析法が可能となる。

鹽素の酸化性は常にその分析に對する基本とされてゐるものであるが、Roscoe (259) は鹽

化銀として沈澱させた。

Lewis 及 Keyes (179) はシアン化水素を銀鹽として沈澱させ定量した。

アムモニア或はアミンのアルカリ性も亦その分析の基本で, Doijer (66), Perman (239, 240, 241), Locke 及 Forssall (183) 等はこの性質を蒸氣壓或は溶解度測定に利用した。鹽化水素は當然酸として溶液中定量されてゐる。(Shunke (273) 其他) Bohr (26) 及 Kosakevich は二酸化炭素を酸として溶液中で定量した。Atkinson 等 (7) はホスゲンを過剰アルカリによる處置及逆滴定により定量し, Kremann 及 Honel (169) はアセチレンを硝酸銀溶液中に吸収した後遊離酸の滴定よりして定量した。

二酸化硫黄は, Fox (92) による研究の如く、通常沃化物による酸化により定量されてゐる。これは硫化水素に關しても適用し得ることである (Goldschmidt 及 Larson (102))。Briner 及 Perrottet (31) は水中のオゾンの溶解度を知るに、その水をオゾン含有の空氣と共に振盪し、次に沃化加里及チオ硫酸鹽を用ひて兩相中のオゾン进行分析した。

不活性氣體がその分壓測定のため溶解氣體を溶液中より一掃する爲に使用する場合、不活性氣體の選擇が問題となる。Doijer (66) 及 Lofman (184) は空氣を、Gahl (35) は水の電解により生成した氣體を使用した。後者の方法は氣體の流れを調節することの容易なることと、測定の正確なることとにより多く用ひられる。Dolezalek (67), McLauchlan (205) 及 Gaus (99) は電解氣體を使用して、夫々鹽化水素、硫化水素、アムモニアの分壓を測定した。Stegmuller (294) は沃化水素の分壓測定に當り、同様な目的の爲窒素を使用した。

二液體間の揮發性物質の分配の測定も屢々行はれてゐる。一つの液體に於ける氣體の溶解度が分つてゐるならばこの分配データより他方の液體に於ける溶解度を大體知る法は考へられる。Bell 及 Field (16) は水とクロロホルムとの間のアムモニアの分配率を測定し, Smith (290) はキシレンと水との間に分配されたアミンの實驗を行つた。他の系も種々研究されてゐる。

(以下次號)